

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
3. Januar 2003 (03.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/000053 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **A01N 25/04**,  
25/30

MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/06323

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. Juni 2002 (10.06.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Angaben zur Priorität:  
101 29 855.2 21. Juni 2001 (21.06.2001) DE

**Erklärung gemäß Regel 4.17:**

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die  
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE,  
CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **BAYER CROPSCIENCE AG** [DE/DE]; Alfred-Nob-  
el-Strasse 50, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **VERMEER, Ronald**  
[NL/DE]; Eulenkamp 1, 51371 Leverkusen (DE). **BAUR,**  
**Peter** [DE/DE]; Solinger Str. 35, 51371 Leverkusen (DE).  
**ROSENFELDT, Frank** [DE/DE]; Zum Stadion 70, 40764  
Langenfeld (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER CROPSCIENCE AG**;  
Legal and Patents, Patents and Licencing, 51368 Levrkusen  
(DE).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: OIL-BASED SUSPENSION CONCENTRATES

(54) Bezeichnung: SUSPENSIONSKONZENTRATE AUF ÖLBASIS

(57) Abstract: The invention relates to novel oil-based suspension concentrates that consist of at least one agrochemical substance that is solid at ambient temperature, at least one penetration enhancer, at least one vegetable oil, at least one non-ionic surfactant or dispersant and/or at least one anionic surfactant or dispersant, and optionally one or more additives from the groups of emulsifiers, antifoaming agents, preservatives, antioxidants, dyes and/or inert fillers. The invention further relates to a method for producing the inventive suspension concentrates to the use thereof for applying the ingredients contained therein.

(57) Zusammenfassung: Neue Suspensionskonzentrate auf Ölbasis, bestehend aus- mindestens einem bei Raumtemperatur festen agrochemischen Wirkstoff,- mindestens einem Penetrationsförderer,- mindestens einem Pflanzenöl,- mindestens einem nicht-ioni-schen Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel und/oder mindestens einem anionischen Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel und- gegebenenfalls einem oder mehreren Zusatzstoffen aus den Gruppen der Emulgiermittel, der schaumhemmenden Mittel, der Konservierungs-mittel, der Antioxidantien, der Farbstoffe und/oder der inerten Füllmaterialien,ein Verfahren zur Herstellung dieser Suspensionskon-zentrate und deren Verwendung zur Applikation der enthaltenen Wirkstoffe.

WO 03/000053 A1

### Suspensionskonzentrate auf Ölbasis

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, ölbasierte Suspensionskonzentrate von agrochemischen Wirkstoffen, ein Verfahren zur Herstellung dieser Formulierungen und deren Verwendung zur Applikation der enthaltenen Wirkstoffe.

Es sind bereits zahlreiche wasserfreie Suspensionskonzentrate von agrochemischen Wirkstoffen bekannt geworden. So werden in der EP-A 0 789 999 Formulierungen dieses Typs beschrieben, die neben Wirkstoff und Öl ein Gemisch verschiedener Tenside, - darunter auch solche, die als Penetrationsförderer dienen -, sowie ein hydrophobisiertes Alumoschichtsilikat als Verdickungsmittel enthalten. Die Stabilität dieser Zubereitungen ist gut. Nachteilig ist aber, dass zwingend ein Verdickungsmittel vorhanden ist, denn dadurch wird die Herstellung aufwendiger. Außerdem absorbiert das Verdickungsmittel jeweils einen Teil der zugesetzten Menge an Penetrationsförderer, der deshalb für seine eigentliche Funktion nicht zur Verfügung steht.

Weiterhin sind aus der US-A 6 165 940 schon nicht-wässrige Suspensionskonzentrate bekannt, in denen außer agrochemischem Wirkstoff, Penetrationsförderer und Tensid bzw. Tensid-Gemisch ein organisches Solvens vorhanden ist, wobei als derartige Lösungsmittel auch Paraffinöl oder Pflanzenöl-Ester in Frage kommen. Die biologische Wirksamkeit und die Stabilität der aus diesen Formulierungen durch Verdünnen mit Wasser herstellbaren Spritzbrühen ist jedoch nicht immer ausreichend.

25

Es wurden nun neue Suspensionskonzentrate auf Ölbasis gefunden, die aus

- mindestens einem bei Raumtemperatur festen agrochemischen Wirkstoff,
- 30 - mindestens einem Penetrationsförderer,

- mindestens einem Pflanzenöl,
  - mindestens einem nicht-ionischen Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel und/oder  
mindestens einem anionischen Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel und
  - 5 - gegebenenfalls einem oder mehreren Zusatzstoffen aus den Gruppen der Emulgiermittel, der schaumhemmenden Mittel, der Konservierungsmittel, der Antioxydantien, der Farbstoffe und/oder der inerten Füllmaterialien
- 10 bestehen.

Weiterhin wurde gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate auf Ölbasis herstellen lassen, indem man

- 15 - mindestens einen bei Raumtemperatur festen agrochemischen Wirkstoff,
- mindestens einen Penetrationsförderer,
- mindestens ein Pflanzenöl,
- 20 - mindestens ein nicht-ionisches Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel und/oder mindestens ein anionisches Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel und
- gegebenenfalls einen oder mehrere Zusatzstoffe aus den Gruppen der Emul-
- 25 giermittel, der schaumhemmenden Mittel, der Konservierungsmittel, der Antioxydantien, der Farbstoffe und/oder der inerten Füllmaterialien

miteinander vermischt und die entstehende Suspension gegebenenfalls anschließend mahlt.

Schließlich wurde gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate auf Ölbasis sehr gut zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum eignen.

- 5 Es ist als äußerst überraschend zu bezeichnen, dass die erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate auf Ölbasis eine sehr gute Stabilität aufweisen, obwohl sie kein Verdickungsmittel enthalten. Unerwartet ist auch, dass sie eine deutlich bessere biologische Wirksamkeit zeigen als die am ähnlichsten zusammengesetzten, vorbe-
- 10 kannten Formulierungen. Im Übrigen übertreffen die erfindungsgemäßen ölbasierten Suspensionskonzentrate hinsichtlich ihrer Aktivität überraschenderweise auch analoge Zubereitungen, die neben den anderen Komponenten entweder nur Penetrationsförderer oder nur Pflanzenöl enthalten. Ein solcher synergistischer Effekt war aufgrund des vorbeschriebenen Standes der Technik nicht vorhersehbar.
- 15 Die erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate auf Ölbasis zeichnen sich auch durch eine Reihe von Vorteilen aus. So ist deren Herstellung weniger aufwendig als die Zubereitung entsprechender Formulierungen, in denen Verdickungsmittel vorhanden sind. Vorteilhaft ist weiterhin, dass beim Verdünnen der erfindungsgemäßen Konzentrate mit Wasser weder eine signifikante Aufrahmung noch eine störende
- 20 Flockenbildung eintritt, was bei entsprechenden vorbekannten Zubereitungen häufig der Fall ist. Schließlich begünstigen die erfindungsgemäßen Formulierungen die biologische Wirksamkeit der enthaltenen aktiven Komponenten, so dass im Vergleich zu herkömmlichen Zubereitungen entweder eine höhere Wirksamkeit erzielt wird oder weniger Wirkstoff erforderlich ist.
- 25 Unter festen, agrochemischen Wirkstoffen sind im vorliegenden Zusammenhang alle zur Pflanzenbehandlung üblichen Substanzen zu verstehen, deren Schmelzpunkt oberhalb von 20°C liegt. Vorzugsweise genannt seien Fungizide, Bakterizide, Insektizide, Akarizide, Nematizide, Molluskizide, Herbizide, Pflanzenwuchsregulatoren,
- 30 Pflanzennährstoffe und Repellents.

Als Beispiele für Fungizide seien genannt:

- 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoromethyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoximino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxychinolinsulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]-acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol,
- Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate,
- Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram, Carpropamid,
- Dichlorophen, Diclobutrazol, Dichlofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon,
- Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol,
- Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenciclonil, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl, Fumecyclohex, Fenhexamid, Guazatine,
- Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,
- Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan, Iprovalicarb,
- Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfosax, Myclobutanil,
- Nickeldimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin,

- Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Quintozen (PCNB), Quinoxyfen,
- 5 Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol, Trifloxystrobin,
- 10 Validamycin A, Vinclozolin, Zineb, Ziram und 2-[2-(1-Chlor-cyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion.
- 15 Als Beispiele für Bakterizide seien genannt: Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.
- 20 Als Beispiele für Insektizide, Akarizide und Nematizide seien genannt: Abamectin, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin, Bacillus thuringiensis, 4-Bromo-2-(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin,
- 25 Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarb-oxin, Butylpyridaben, Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chloretoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[(6-Chloro--3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamide, Chlorpyrifos, Chlorpyri-
- 30 fos M, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,

- Deltamethrin, Demeton-M, Demeton-S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat,
- Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,
- 5 Enamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etrimphos,
- Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazuron, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvalinate,
- 10 Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,
- Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocab, Isoxathion, Ivermectin, Lambda-cyhalothrin, Lufenuron,
- Malathion, Mecarbam, Mevinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxidectin,
- 15 Naled, NC 184, Nitenpyram,
- Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,
- Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenophos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen,
- 20 Quinalphos,
- Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,
- 25 Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiacloprid, Thiafenox, Thiamethoxam, Thiodicarb, Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,
- 30 Vamidothion, XMC, Xylcarb, Zetamethrin.

Als Beispiele für Molluskizide seien Metaldehyd und Methiocarb genannt.

Als Beispiele für Herbizide seien genannt:

- 5 Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z.B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäure-  
10 ester, wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham;  
15 Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxyl-  
20 amine, wie z.B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron,  
25 Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol,  
30 Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane. Desweiteren seien 4-Amino-N-(1,1-dimethylethyl)-4,5-dihydro-3-(1-metylethyl)-5-oxo-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamide und Benzoessäure-2-(((4,5-dihydro-4-methyl-5-oxo-3-propoxy-1H-1,2,4-triazol-1-yl)carbonyl)amino)sulfonyl)-methylester genannt.

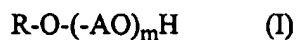
Als Beispiele für Pflanzenwuchsregulatoren seien Chlorcholinchlorid und Ethephon genannt.

5 Als Beispiele für Pflanzennährstoffe seien übliche anorganische oder organische Dünger zur Versorgung von Pflanzen mit Makro- und/oder Mikronährstoffen genannt.

10 Als Beispiele für Repellents seien Diethyl-tolylamid, Ethylhexandiol und Butopyronoxyl genannt.

Als Penetrationsförderer kommen im vorliegenden Zusammenhang alle diejenigen Substanzen in Betracht, die üblicherweise eingesetzt werden, um das Eindringen von agrochemischen Wirkstoffen in Pflanzen zu verbessern. Bevorzugt sind Alkanolalkoxylate der Formel

15



in welcher

20 R für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen steht,

AO für einen Ethylenoxid-Rest, einen Propylenoxid-Rest, einen Butylenoxid-Rest oder für Gemische aus Ethylenoxid- und Propylenoxid-Resten oder Butylenoxid-Resten steht und

25

m für Zahlen von 2 bis 30 steht.

Eine besonders bevorzugte Gruppe von Penetrationsförderern sind Alkanolalkoxylate der Formel

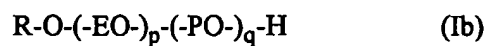
30



in welcher

- 5     R     die oben angegebene Bedeutung hat,  
       EO    für  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  steht und  
       n     für Zahlen von 2 bis 20 steht.

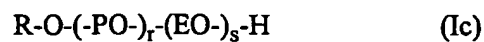
- 10    Eine weitere besonders bevorzugte Gruppe von Penetrationsförderern sind Alkanol-alkoxylate der Formel



in welcher

- 15     R     die oben angegebene Bedeutung hat,
- EO    für  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  steht,
- 20    PO    für  $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---O---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  steht,
- p     für Zahlen von 1 bis 10 steht und
- q     für Zahlen von 1 bis 10 steht.

- 25    Eine weitere besonders bevorzugte Gruppe von Penetrationsförderern sind Alkanol-Alkoxylate der Formel



in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat,

EO für  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  steht,

5 PO für  $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---O---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  steht,

r für Zahlen von 1 bis 10 steht und

s für Zahlen von 1 bis 10 steht.

10

Eine weitere besonders bevorzugte Gruppe von Penetrationsförderern sind Alkanol-Alkoxylate der Formel



15 in welcher

t für Zahlen von 8 bis 13 steht

und

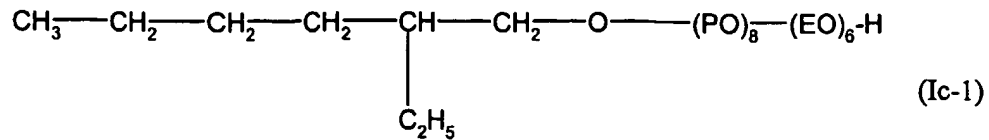
20

u für Zahlen von 6 bis 17 steht.

In den zuvor angegebenen Formeln steht

25 R vorzugsweise für Butyl, i-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, Neopentyl, n-Hexyl, i-Hexyl, n-Octyl, i-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, Nonyl, i-Nonyl, Decyl, n-Dodecyl, i-Dodecyl, Lauryl, Myristyl, i-Tridecyl, Trimethyl-nonyl, Palmityl, Stearyl oder Eicosyl.

Als Beispiel für ein Alkanol-Alkoxylat der Formel (Ic) sei 2-Ethyl-hexyl-alkoxylat der Formel



in welcher

5

EO für  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  steht,

PO für  $\text{---CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O---}$  steht und

die Zahlen 8 und 6 Durchschnittswerte darstellen.

10

Besonders bevorzugte Alkanol-Alkoxylate der Formel (Id) sind Verbindungen dieser Formel, in denen

t für Zahlen von 9 bis 12 steht und

15

u für Zahlen von 7 bis 9 steht.

Die Alkanol-Alkoxylate sind durch die obigen Formeln allgemein definiert. Bei diesen Substanzen handelt es sich um Gemische von Stoffen des angegebenen Typs mit unterschiedlichen Kettenlängen. Für die Indices errechnen sich deshalb Durchschnittswerte, die auch von ganzen Zahlen abweichen können.

20

Beispielhaft genannt sei Alkanol-Alkoxylat der Formel (Id), in welcher

25 t für den Durchschnittswert 10,5 steht und

u für den Durchschnittswert 8,4 steht.

Die Alkanol-Alkoxylate der angegebenen Formeln sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. WO 98-35 553, WO 00-35 278 und EP-A 0 681 865).

- 5 Als Pflanzenöle kommen alle üblicherweise in agrochemischen Mitteln einsetzbaren, aus Pflanzen gewinnbaren Öle in Frage. Beispielhaft genannt seien Sonnenblumenöl, Rapsöl, Olivenöl, Rizinusöl, Rüböl, Maiskernöl, Baumwollsaatöl und Sojabohnenöl.

- 10 Die erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate auf Ölbasis enthalten mindestens ein nicht-ionisches Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel und/oder mindestens ein anionisches Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel.

- 15 Als nicht-ionische Tenside bzw. Dispergierhilfsmittel kommen alle üblicherweise in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Stoffe dieses Typs in Betracht. Vorzugsweise genannt seien Polyethylenoxid-polypropylenoxid-Blockcopolymere, Polyethylen-glykolether von linearen Alkoholen, Umsetzungsprodukte von Fettsäuren mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, ferner Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Mischpolymerisate aus Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon sowie Copoly-  
20 merisate aus (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureestern, weiterhin Alkyl-ethoxylate und Alkylarylethoxylate, die gegebenenfalls phosphatiert und gegebenenfalls mit Basen neutralisiert sein können, wobei Sorbitolethoxylate beispielhaft genannt seien, sowie Polyoxyalkylenamin-Derivate.

- 25 Als anionische Tenside kommen alle üblicherweise in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Substanzen dieses Typs in Frage. Bevorzugt sind Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Salze von Alkylsulfonsäuren oder Alkylarylsulfonsäuren.

- 30 Eine weitere bevorzugte Gruppe von anionischen Tensiden bzw. Dispergierhilfsmitteln sind in Pflanzenöl wenig lösliche Salze von Polystyrolsulfonsäuren, Salze von Polyvinylsulfonsäuren, Salze von Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Konden-

sationsprodukten, Salze von Kondensationsprodukten aus Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd sowie Salze von Ligninsulfonsäure.

5 Als Zusatzstoffe, die in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten sein können, kommen Emulgatoren, schaumhemmende Mittel, Konservierungsmittel, Antioxydantien, Farbstoffe und inerte Füllmaterialien in Betracht.

10 Bevorzugte Emulgatoren sind ethoxylierte Nonylphenole, Umsetzungsprodukte von Alkylphenolen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, ethoxylierte Arylalkylphenole, weiterhin ethoxylierte und propoxylierte Arylalkylphenole, sowie sulfatierte oder phosphatierte Arylalkylethoxylate bzw. -ethoxy-propoxylate, wobei Sorbitan-Derivate, wie Polyethylenoxid-Sorbitan-Fettsäureester und Sorbitan-Fettsäureester, beispielhaft genannt seien.

15 Als schaumhemmende Stoffe kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Substanzen in Betracht. Bevorzugt sind Silikonöle und Magnesiumstearat.

20 Als Konservierungsmittel kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agrochemischen Mitteln dieses Typs einsetzbaren Substanzen in Frage. Als Beispiele genannt seien Preventol® (Fa. Bayer AG) und Proxel®.

25 Als Antioxydantien kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Substanzen in Betracht. Bevorzugt ist Butylhydroxytoluol.

Als Farbstoffe kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Substanzen in Frage. Beispielhaft genannt seien Titandioxid, Farbruß, Zinkoxid und Blaupigmente sowie Permanentrot FGR.

30 Als inerte Füllmaterialien kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Substanzen in Betracht, die nicht als Verdickungsmittel

fungieren. Bevorzugt sind anorganische Partikel, wie Carbonate, Silikate und Oxide, sowie auch organische Substanzen, wie Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate. Beispielfhaft erwähnt seien Kaolin, Rutil, Siliciumdioxid, sogenannte hochdisperse Kieselsäure, Kieselgele, sowie natürliche und synthetische Silikate, außerdem Talkum.

Der Gehalt an den einzelnen Komponenten kann in den erfindungsgemäßen Suspensionskonzentraten auf Ölbasis innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. So liegen die Konzentrationen

10

- an agrochemischen Wirkstoffen im allgemeinen zwischen 5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 25 Gew.-%,

15

- an Penetrationsförderer im allgemeinen zwischen 5 und 55 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 40 Gew.-%,

- an Pflanzenöl im allgemeinen zwischen 15 und 55 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 und 50 Gew.-%,

20

- an Tensiden bzw. Dispergierhilfsmitteln im allgemeinen zwischen 2,5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5,0 und 25 Gew.-% und

- an Zusatzstoffen im allgemeinen zwischen 0 und 25 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0 und 20 Gew.-%.

25

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate auf Ölbasis erfolgt in der Weise, dass man die Komponenten in den jeweils gewünschten Verhältnissen miteinander vermischt. Die Reihenfolge, in der die Bestandteile miteinander vermengt werden, ist beliebig. Zweckmäßigerweise setzt man die festen Komponenten in feingemahlenem Zustand ein. Es ist aber auch möglich, die nach dem Vermengen der Bestandteile entstehende Suspension zunächst einer Grob- und dann einer Fein-

30

mahlung zu unterziehen, so dass die mittlere Teilchengröße unterhalb von 20 µm liegt. Bevorzugt sind Suspensionskonzentrate, in denen die festen Partikel eine mittlere Teilchengröße zwischen 1 und 10 µm aufweisen.

- 5 Die Temperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem bestimmten Bereich variiert werden. Man arbeitet im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 10°C und 60°C, vorzugsweise zwischen 15°C und 40°C.

- 10 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen übliche Misch- und Mahlgeräte in Betracht, die zur Herstellung von agrochemischen Formulierungen eingesetzt werden.

- 15 Bei den erfindungsgemäßen Suspensionskonzentraten auf Ölbasis handelt es sich um Formulierungen, die auch nach längerer Lagerung bei erhöhten Temperaturen oder in der Kälte stabil bleiben, da kein Kristallwachstum beobachtet wird. Sie lassen sich durch Verdünnen mit Wasser in homogene Spritzflüssigkeiten überführen. Die Anwendung dieser Spritzflüssigkeiten erfolgt nach üblichen Methoden, also zum Beispiel durch Verspritzen, Gießen oder Injizieren.

- 20 Die Aufwandmenge an den erfindungsgemäßen Suspensionskonzentraten auf Ölbasis kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Sie richtet sich nach den jeweiligen agrochemischen Wirkstoffen und nach deren Gehalt in den Formulierungen.

- 25 Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate auf Ölbasis lassen sich agrochemische Wirkstoffe in besonders vorteilhafter Weise auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum ausbringen. Die enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe entfalten dabei eine bessere biologische Wirksamkeit als bei Applikation in Form der entsprechenden herkömmlichen Formulierungen.

- 30 Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

**Herstellungsbeispiele****Beispiel 1**

5 Zur Herstellung eines Suspensionskonzentrates werden

48,4 g Thioclopid

45,6 g eines Gemisches aus Alkylarylsulfonat, Ethylhexanol und Alkanolethoxylat

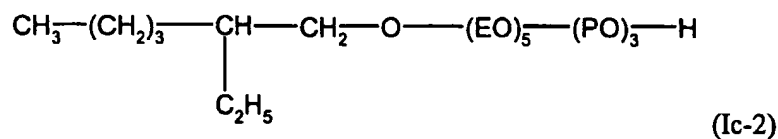
40,0 g Polyoxyethylen-sorbitol-oleat,

0,4 g Silikonöl und

0,8 g Butylhydroxytoluol

unter Rühren bei Raumtemperatur in ein Gemisch aus

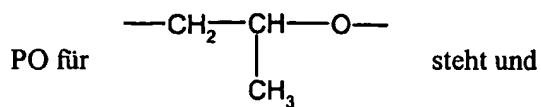
10 88,0 g 2-Ethyl-hexyl-alkoxylat der Formel



in welcher

15

EO für  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  steht,



die Zahlen 5 und 3 Durchschnittswerte darstellen,

20

und

176,8 g Sonnenblumenöl

gegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 Minuten bei Raumtemperatur nach-  
gerührt. Die dabei entstehende homogene Suspension wird zunächst einer Grob- und  
dann einer Feinmahlung unterworfen, so dass eine Suspension erhalten wird, in der  
5 90% der Feststoffpartikel eine Teilchengröße unter 6 µm aufweisen.

### **Beispiel 2**

Zur Herstellung eines Suspensionskonzentrates werden

10

78,2 g Thiaclopid  
40,0 g eines Gemisches aus Calciumalkylarylsulfonat, Alkylphenoethoxylat und  
Naphtha-Lösung  
40,0 g Polyoxyethylen-sorbitol-oleat  
0,4 g Silikonöl und  
0,8 g Butylhydroxytoluol

unter Rühren bei Raumtemperatur in ein Gemisch aus

80,0 g 2-Ethyl-hexyl-alkoxylat der Formel (Ic-2) und  
160,6 g Sonnenblumenöl

15 gegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 Minuten bei Raumtemperatur nach-  
gerührt. Die dabei entstehende homogene Suspension wird zunächst einer Grob- und  
dann einer Feinmahlung unterworfen, so dass eine Suspension erhalten wird, in der  
90% der Feststoffpartikel eine Teilchengröße unter 6 µm aufweisen.

**Beispiel 3**

Zur Herstellung eines Suspensionskonzentrates werden

- 50,4 g Thiacloprid
- 27,5 g eines Gemisches aus Alkylarylsulfonat und Ethylhexanol
- 5,25 g einfach verzweigtes Alkanolethoxylat mit durchschnittlich 15 Ethylenoxid-Gruppen
- 25,0 g Polyoxyethylen-sorbitol-oleat
- 0,25 g Silikonöl und
- 0,5 g Butylhydroxytoluol

5

unter Rühren bei Raumtemperatur in ein Gemisch aus

- 50,0 g 2-Ethyl-hexyl-alkoxylat der Formel (Ic-2) und
- 91,1 g Sonnenblumenöl

- 10 gegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt. Die dabei entstehende homogene Suspension wird zunächst einer Grob- und dann einer Feinmahlung unterworfen, so dass eine Suspension erhalten wird, in der 90% der Feststoffpartikel eine Teilchengröße unter 6 µm aufweisen.

**Beispiel 4**

15

Zur Herstellung eines Suspensionskonzentrates werden

- 49,4 g Thiacloprid
- 23,75 g eines Gemisches aus Alkylarylsulfonat und Ethylhexanol
- 4,5 g einfach verzweigtes Alkanolethoxylat mit durchschnittlich 15 Ethylenoxid-Gruppen

25,0 g Polyoxyethylen-sorbitol-oleat

0,25 g Silikonöl und

0,5 g Butylhydroxytoluol

unter Rühren bei Raumtemperatur in ein Gemisch aus

50,0 g 2-Ethyl-hexyl-alkoxylat der Formel (Ic-2) und

96,6 g Sonnenblumenöl

- 5 gegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt. Die dabei entstehende homogene Suspension wird zunächst einer Grob- und dann einer Feinmahlung unterworfen, so dass eine Suspension erhalten wird, in der 90% der Feststoffpartikel eine Teilchengröße unter 6 µm aufweisen.

10 **Beispiel 5**

Zur Herstellung eines Suspensionskonzentrates werden

692,54 g Thiacloprid

300,0 g eines Gemisches aus Alkylarylsulfonat, Alkanolethoxylat und Naphthalösung

300,0 g Polyoxyethylen -sorbitol-oleat

3,0 g Silikonöl und

6,0 g Butylhydroxytoluol

- 15 unter Rühren bei Raumtemperatur in ein Gemisch aus

600,0 g 2-Ethyl-hexyl-alkoxylat der Formel (Ic-2) und

1098,46 g Sonnenblumenöl

gegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt. Die dabei entstehende homogene Suspension wird zunächst einer Grob- und dann einer Feinmahlung unterworfen, so dass eine Suspension erhalten wird, in der 90% der Feststoffpartikel eine Teilchengröße unter 6 µm aufweisen.

5

**Beispiel 6**

Zur Herstellung eines Suspensionskonzentrates werden

577,1 g Thiacloprid  
327,5 g eines Gemisches aus Alkylaryl-sulfonat, Ethylhexanol und Alkanolethoxylat  
250,0 g Polyoxyethylen-sorbitol-oleat  
2,5 g Silikonöl und  
5,0 g Butylhydroxytoluol

10

unter Rühren bei Raumtemperatur in ein Gemisch aus

500,0 g 2-Ethyl-hexyl-alkoxylat der Formel (Ic-2) und  
837,9 g Sonnenblumenöl

15

gegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt. Die dabei entstehende homogene Suspension wird zunächst einer Grob- und dann einer Feinmahlung unterworfen, so dass eine Suspension erhalten wird, in der 90% der Feststoffpartikel eine Teilchengröße unter 6 µm aufweisen.

**Beispiel 7**

Zur Herstellung eines Suspensionskonzentrates werden

- 44,4 g Thiacloprid
- 5,6 g  $\beta$ -Cyfluthrin
- 49,7 g eines Gemisches aus Alkylarylsulfonat, Ethylhexanol und Alkanolethoxylat
- 44,0 g Polyoxyethylen-sorbitol-oleat
- 0,4 g Silikonöl und
- 0,8 g Butylhydroxytoluol

5

unter Rühren bei Raumtemperatur in ein Gemisch aus

- 101,3 g 2-Ethyl-hexyl-alkoxylat der Formel (Ic-2) und
- 193,8 g Sonnenblumenöl

- 10 gegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt. Die dabei entstehende homogene Suspension wird zunächst einer Grob- und dann einer Feinmahlung unterworfen, so dass eine Suspension erhalten wird, in der 90% der Feststoffpartikel eine Teilchengröße unter 6  $\mu$ m aufweisen.

**Beispiel 8**

15

Zur Herstellung eines Suspensionskonzentrates werden

- 121,0 g Thiacloprid
- 15,2 g  $\beta$ -Cycluthrin
- 78,6 g eines Gemisches aus Alkylarylsulfonat, Ethylhexanol und Alkanolethoxylat
- 60,0 g Polyoxyethylen-sorbitol-oleat

0,6 g Silikonöl und  
1,2 g Butylhydroxytoluol

unter Rühren bei Raumtemperatur in ein Gemisch aus

120,0 g 2-Ethyl-hexyl-alkoxylat der Formel (Ic-2) und  
203,4 g Sonnenblumenöl

- 5 gegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt. Die dabei entstehende homogene Suspension wird zunächst einer Grob- und dann einer Feinmahlung unterworfen, so dass eine Suspension erhalten wird, in der 90% der Feststoffpartikel eine Teilchengröße unter 6 µm aufweisen.

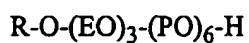
10 **Beispiel 9**

Zur Herstellung eines Suspensionskonzentrates werden

138,5 g Thiacloprid,  
60,0 g Polyoxyethylen-sorbitol-oleat  
12,0 g Polystyrol-Acrylsäure-Copolymer  
48,0 g Polyoxyethylen-Fettsäureglycerid  
0,6 g Silikonöl und  
1,2 g Butylhydroxytoluol

- 15 unter Rühren bei Raumtemperatur in ein Gemisch aus

120,0 g Alkanol-Alkoxylat der Formel



in welcher

R für Alkyl mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen steht,

EO für  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$  steht,

5

PO für  $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---O---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  steht

und

die Zahlen 3 und 6 Durchschnittswerte darstellen, und

10

219,7 g Rapsöl

gegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt. Die dabei entstehende homogene Suspension wird zunächst einer Grob- und dann einer Feinmahlung unterworfen, so dass eine Suspension erhalten wird, in der

15

90% der Feststoffpartikel eine Teilchengröße unter  $6\text{ }\mu\text{m}$  aufweisen.

**Verwendungsbeispiele****Beispiel I****5      Stabilitätstest**

Zur Bestimmung der Stabilität werden jeweils 100 g eines Suspensionskonzentrates der im Beispiel 2 beschriebenen Zusammensetzung über mehrere Wochen bei

- 10            -10°C,  
               Raumtemperatur,  
               + 30°C,  
               + 40°C  
               + 54°C
- 15            wechselnden Temperaturen (6 Stunden bei -15°C, dann 6 Stunden bei +30°C)

gelagert. Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

**Tabelle Ia**

20

Lagerung bei -10°C

	nach				
	2 Wochen	4 Wochen	8 Wochen	16 Wochen	26 Wochen
Sedimentvolumen in % *)					99
Bodensatz					keiner
Redispergierbarkeit					gut
Korngröße **) in µm					5,35
Gehalt an Wirkstoff in %					19,8

\*) Sedimentvolumen = Volumen der Sediment-Phase im Verhältnis zum Gesamtvolumen der Probe.

5 \*\*) Gemessen wurde die mittlere Korngröße, die 90% der Feststoffpartikel in der Ölphase aufweisen.

### Tabelle Ib

Lagerung bei Raumtemperatur

10

	nach				
	2 Wochen	4 Wochen	8 Wochen	16 Wochen	26 Wochen
Sedimentvolumen in % *)			97		89
Bodensatz			keiner		keiner
Redispergierbarkeit			gut		gut
Korngröße **) in µm			5,31		5,86
Gehalt an Wirkstoff in %			20,1		19,6

\*) Sedimentvolumen = Volumen der Sediment-Phase im Verhältnis zum Gesamtvolumen der Probe.

15 \*\*) Gemessen wurde die mittlere Korngröße, die 90% der Feststoffpartikel in der Ölphase aufweisen.

**Tabelle Ic**

Lagerung bei +30°C

5

	nach				
	2 Wochen	4 Wochen	8 Wochen	16 Wochen	26 Wochen
Sedimentvolumen in % *)			94		84
Bodensatz			keiner		keiner
Redispergierbarkeit			gut		gut
Korngröße **) in µm			6,57		5,74
Gehalt an Wirkstoff in %			20,0		19,8

\*) Sedimentvolumen = Volumen der Sediment-Phase im Verhältnis zum Gesamtvolumen der Probe.

10 \*\*) Gemessen wurde die mittlere Korngröße, die 90% der Feststoffpartikel in der Ölphase aufweisen.

**Tabelle Id**

Lagerung bei +40°C

	nach				
	2 Wochen	4 Wochen	8 Wochen	16 Wochen	26 Wochen
Sedimentvolumen in % *)		93	92	87	82
Bodensatz		keiner	keiner	keiner	keiner
Redispergierbarkeit		gut	gut	gut	gut
Korngröße **) in µm		6,01	6,29	7,08	6,4
Gehalt an Wirkstoff in %		20,2	19,3	20,1	19,7

5

\*) Sedimentvolumen = Volumen der Sediment-Phase im Verhältnis zum Gesamtvolumen der Probe.

\*\*) Gemessen wurde die mittlere Korngröße, die 90% der Feststoffpartikel in der Ölphase aufweisen.

10

**Tabelle Ie**

Lagerung bei +54°C

	nach				
	2 Wochen	4 Wochen	8 Wochen	16 Wochen	26 Wochen
Sedimentvolumen in % *)	96	89	83		
Bodensatz	keiner	keiner	keiner		
Redispergierbarkeit	gut	gut	gut		
Korngröße **) in µm		8,81	6,61		
Gehalt an Wirkstoff in %	20,1	20,0	20,1		

5

\*) Sedimentvolumen = Volumen der Sediment-Phase im Verhältnis zum Gesamtvolumen der Probe.

\*\*) Gemessen wurde die mittlere Korngröße, die 90% der Feststoffpartikel in der Ölphase aufweisen.

10

**Tabelle If**

Lagerung bei wechselnden Temperaturen

	nach				
	2 Wochen	4 Wochen	8 Wochen	16 Wochen	26 Wochen
Sedimentvolumen in % *)		98	99		
Bodensatz		keiner	keiner		
Redispergierbarkeit		gut	gut		
Korngröße **) in µm		5,62	6,17		
Gehalt an Wirkstoff in %		20,0	19,8		

5

\*) Sedimentvolumen = Volumen der Sediment-Phase im Verhältnis zum Gesamtvolumen der Probe.

\*\*) Gemessen wurde die mittlere Korngröße, die 90% der Feststoffpartikel in der Ölphase aufweisen.

10

**Beispiel II****Penetrationstest**

- 5 In diesem Test wurde die Penetration von Wirkstoffen durch enzymatisch isolierte Kutikeln von Apfelbaumblättern gemessen.

Verwendet wurden Blätter, die in voll entwickeltem Zustand von Apfelbäumen der Sorte Golden Delicious abgeschnitten wurden. Die Isolierung der Kutikeln erfolgte in  
10 der Weise, dass

- zunächst auf der Unterseite mit Farbstoff markierte und ausgestanzte Blattscheiben mittels Vakuuminfiltration mit einer auf einen pH-Wert zwischen 3 und 4 gepufferten Pectinase-Lösung (0,2 bis 2 %ig) gefüllt wurden,  
15
- dann Natriumazid hinzugefügt wurde und
- die so behandelten Blattscheiben bis zur Auflösung der ursprünglichen Blattstruktur und zur Ablösung der nicht zellulären Kutikula stehen gelassen wurden.  
20

Danach wurden nur die von Spaltöffnungen und Haaren freien Kutikeln der Blattoberseiten weiter verwendet. Sie wurden mehrfach abwechselnd mit Wasser und einer Pufferlösung vom pH-Wert 7 gewaschen. Die erhaltenen sauberen Kutikel  
25 wurden schließlich auf Teflonplättchen aufgezogen und mit einem schwachen Luftstrahl geglättet und getrocknet.

Im nächsten Schritt wurden die so gewonnenen Kutikelmembranen für Membran-Transport-Untersuchungen in Diffusionszellen (= Transportkammern) aus Edelstahl  
30 eingelegt. Dazu wurden die Kutikeln mit einer Pinzette mittig auf die mit Silikonfett bestrichenen Ränder der Diffusionszellen plaziert und mit einem ebenfalls gefetteten

Ring verschlossen. Die Anordnung war so gewählt worden, dass die morphologische Außenseite der Kutikeln nach außen, also zur Luft, gerichtet war, während die ursprüngliche Innenseite dem Inneren der Diffusionszelle zugewandt war. Die Diffusionszellen waren mit Wasser bzw. mit einem Gemisch aus Wasser und Lösungsmittel gefüllt.

Zur Bestimmung der Penetration wurden jeweils 9 µl einer Spritzbrühe der nachstehend genannten Zusammensetzung auf die Außenseite einer Kutikula appliziert.

10     Spritzbrühe A

0,2 g   Thiacloprid  
0,4 g   Sonnenblumenöl  
0,4 g   Formulierhilfsstoffe  
15       in 1 Liter Wasser.

Spritzbrühe B

0,2 g   Thiacloprid  
20    0,5 g   2-Ethyl-hexyl-alkoxylat der Formel (Ic-2)  
0,3 g   Formulierhilfsstoffe  
      in 1 Liter Wasser.

Spritzbrühe C

25    0,2 g   Thiacloprid  
0,4 g   Sonnenblumenöl  
0,2 g   2-Ethyl-hexyl-alkoxylat der Formel (Ic-2)  
0,2 g   Formulierhilfsstoffe  
30       in 1 Liter Wasser.

Spritzbrühe D

0,2 g Thiacloprid

0,3 g Formulierhilfsstoffe

5 in 1 Liter Wasser,

(hergestellt aus handelsüblichem Suspensionskonzentrat durch Verdünnen mit Wasser).

10 In den Spritzbrühen wurde jeweils CIPAC-Wasser verwendet.

Nach dem Auftragen der Spritzbrühen ließ man jeweils das Wasser verdunsten, drehte dann jeweils die Kammern um und stellte sie in thermostatisierte Wannen, wobei sich unter der Außenseite der Kutikula jeweils eine gesättigte wässrige Calciumnitrat-4-hydrat-Lösung befand. Die einsetzende Penetration fand daher bei einer  
 15 relativen Luftfeuchtigkeit von 56 % und einer eingestellten Temperatur von 25°C statt. In regelmäßigen Abständen wurden mit einer Spritze Proben entnommen und mittels HPLC auf den Gehalt an penetriertem Wirkstoff hin untersucht.

20 Die Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor. Bei den angegebenen Zahlen handelt es sich um Durchschnittswerte von 8 Messungen.

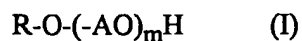
Tabelle II

	Wirkstoffpenetration in % nach		
	5h	10h	20h
A	1	3	4
B	10	16	20
C	6	17	40
D			1

**Patentansprüche**

1. Suspensionskonzentrate auf Ölbasis, bestehend aus
  - 5 - mindestens einem bei Raumtemperatur festen agrochemischen Wirkstoff,
  - mindestens einem Penetrationsförderer,
  - 10 - mindestens einem Pflanzenöl,
  - mindestens einem nicht-ionischen Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel und/oder mindestens einem anionischen Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel und
  - 15 - gegebenenfalls einem oder mehreren Zusatzstoffen aus den Gruppen der Emulgiermittel, der schaumhemmenden Mittel, der Konservierungsmittel, der Antioxydantien, der Farbstoffe und/oder der inerten Füllmaterialien.
  - 20
2. Suspensionskonzentrate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als agrochemischer Wirkstoff ein Fungizid, Bakterizid, Insektizid, Akarizid, Nematizid, Moluskizid, Herbizid, Pflanzenwuchsregulator, Pflanzennährstoff und/oder ein Repellent enthalten ist.
- 25
3. Suspensionskonzentrate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als agrochemischer Wirkstoff Thiacloprid enthalten ist.
4. Suspensionskonzentrate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als agrochemische Wirkstoffe Thiacloprid und  $\beta$ -Cyfluthrin enthalten sind.
- 30

5. Suspensionskonzentrate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Penetrationsförderer mindestens ein Alkanol-alkoxylat der Formel



5

in welcher

R für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen steht,

10

AO für einen Ethylenoxid-Rest, einen Propylenoxid-Rest, einen Butylenoxid-Rest oder für Gemische aus Ethylenoxid- und Propylenoxid-Resten oder Butylenoxid-Resten steht und

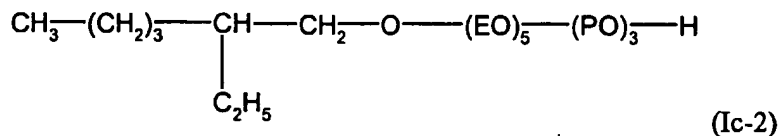
15

m für Zahlen von 2 bis 30 steht,

enthalten ist.

6. Suspensionskonzentrate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Penetrationsförderer 2-Ethyl-hexylalkoxylat der Formel

20



in welcher

25

EO für  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  steht,

PO für  $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  steht und

die Zahlen 5 und 3 Durchschnittswerte darstellen,

enthalten ist.

- 5        7.        Suspensionskonzentrate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als  
Pflanzenöl Sonnenblumenöl, Rapsöl, Olivenöl, Rizinusöl, Rüböl, Maiskernöl,  
Baumwollsaatöl und/oder Sojabohnenöl enthalten ist.
- 10        8.        Suspensionskonzentrate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der  
Gehalt
- 15        -        an agrochemischen Wirkstoffen zwischen 5 und 30 Gew.-%,  
-        an Penetrationsförderer zwischen 5 und 55 Gew.-%,  
-        an Pflanzenöl zwischen 15 und 55 Gew.-%,  
-        an Tensiden bzw. Dispergierhilfsmitteln zwischen 2,5 und 30 Gew.-%  
und  
-        an Zusatzstoffen zwischen 0 und 25 Gew.-%
- 20        liegt.
- 25        9.        Verfahren zur Herstellung von Suspensionskonzentraten gemäß Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, dass man
- 30        -        mindestens einen bei Raumtemperatur festen agrochemischen Wirk-  
stoff,  
-        mindestens einen Penetrationsförderer,  
-        mindestens ein Pflanzenöl,

- mindestens ein nicht-ionisches Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel und/oder mindestens ein anionisches Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel und
- 5           - gegebenenfalls einen oder mehrere Zusatzstoffe aus den Gruppen der Emulgiermittel, der schaumhemmenden Mittel, der Konservierungsmittel, der Antioxydantien, der Farbstoffe und/oder der inerten Füllmaterialien
- 10           miteinander vermischt und die entstehende Suspension gegebenenfalls anschließend mahlt.
10.       Verwendung von Suspensionskonzentraten gemäß Anspruch 1 zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe auf Pflanzen und/oder deren
- 15       Lebensraum.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/06323

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 A01N25/04 A01N25/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 789 999 A (HOECHST SCHERING AGREVO GMBH) 20 August 1997 (1997-08-20) cited in the application *das ganze Dokument* ---	1-10
X	EP 0 313 317 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 26 April 1989 (1989-04-26) *das ganze Dokument* ---	1-10
X	EP 0 456 198 A (HODOGAYA CHEMICAL CO.) 13 November 1991 (1991-11-13) page 2, line 35 -page 3, line 10 --- -/--	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 September 2002

Date of mailing of the international search report

23/09/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fort, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/06323

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1992-076724 XP002212964 HODOGAYA CHEM IND CO LTD: "Oilly herbicidal suspension for application to water surfaces- includes benzanilide and pyrazole carboxylate, mineral or plant oils and surfactants" abstract & JP 03 020996 A 29 January 1991 (1991-01-29) -----	1-10
A	US 6 165 940 A (MICHAEL AVEN) 26 December 2000 (2000-12-26) cited in the application column 1, line 50 -column 2, line 4 column 5, line 16 - line 47 -----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/06323

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0789999	A	20-08-1997	DE 19605786 A1	21-08-1997
			CZ 9700467 A3	17-09-1997
			EP 0789999 A2	20-08-1997
			HU 9700446 A2	28-10-1997
			PL 318490 A1	18-08-1997
EP 0313317	A	26-04-1989	JP 1110605 A	27-04-1989
			JP 2569342 B2	08-01-1997
			AU 2396888 A	27-04-1989
			BR 8805441 A	27-06-1989
			CN 1032729 A , B	10-05-1989
			DE 3870396 D1	27-05-1992
			EP 0313317 A2	26-04-1989
			ES 2031605 T3	16-12-1992
			GR 3005151 T3	24-05-1993
			HU 49446 A2	30-10-1989
			KR 9306675 B1	22-07-1993
			PL 275421 A1	10-07-1989
			US H750 H	06-03-1990
			ZA 8807894 A	26-07-1989
EP 0456198	A	13-11-1991	JP 2999511 B2	17-01-2000
			JP 4018002 A	22-01-1992
			JP 2945076 B2	06-09-1999
			JP 4021611 A	24-01-1992
			CN 1056216 A	20-11-1991
			EP 0456198 A1	13-11-1991
US 6165940	A	26-12-2000	NONE	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06323

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 A01N25/04 A01N25/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 789 999 A (HOECHST SCHERING AGREVO GMBH) 20. August 1997 (1997-08-20) in der Anmeldung erwähnt *das ganze Dokument* ---	1-10
X	EP 0 313 317 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 26. April 1989 (1989-04-26) *das ganze Dokument* ---	1-10
X	EP 0 456 198 A (HODOGAYA CHEMICAL CO.) 13. November 1991 (1991-11-13) Seite 2, Zeile 35 -Seite 3, Zeile 10 --- -/-	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. September 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/09/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fort, M

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1992-076724 XP002212964 HODOGAYA CHEM IND CO LTD: "Oilly herbicidal suspension for application to water surfaces- includes benzanilide and pyrazole carboxylate, mineral or plant oils and surfactants" Zusammenfassung &amp; JP 03 020996 A 29. Januar 1991 (1991-01-29) ---</p>	1-10
A	<p>US 6 165 940 A (MICHAEL AVEN) 26. Dezember 2000 (2000-12-26) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 50 -Spalte 2, Zeile 4 Spalte 5, Zeile 16 - Zeile 47 -----</p>	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06323

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0789999 A	20-08-1997	DE 19605786 A1	21-08-1997
		CZ 9700467 A3	17-09-1997
		EP 0789999 A2	20-08-1997
		HU 9700446 A2	28-10-1997
		PL 318490 A1	18-08-1997
EP 0313317 A	26-04-1989	JP 1110605 A	27-04-1989
		JP 2569342 B2	08-01-1997
		AU 2396888 A	27-04-1989
		BR 8805441 A	27-06-1989
		CN 1032729 A ,B	10-05-1989
		DE 3870396 D1	27-05-1992
		EP 0313317 A2	26-04-1989
		ES 2031605 T3	16-12-1992
		GR 3005151 T3	24-05-1993
		HU 49446 A2	30-10-1989
		KR 9306675 B1	22-07-1993
		PL 275421 A1	10-07-1989
		US H750 H	06-03-1990
		ZA 8807894 A	26-07-1989
EP 0456198 A	13-11-1991	JP 2999511 B2	17-01-2000
		JP 4018002 A	22-01-1992
		JP 2945076 B2	06-09-1999
		JP 4021611 A	24-01-1992
		CN 1056216 A	20-11-1991
		EP 0456198 A1	13-11-1991
US 6165940 A	26-12-2000	KEINE	